

強誘電体CsH₂P₀4の臨海現象の研究

著者	神田 栄三郎
号	746
発行年	1982
URL	http://hdl.handle.net/10097/24419

氏名・(本籍)	かん だ えい ざぶ ろう 神 田 栄 三 郎
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博第 7 4 6 号
学位授与年月日	昭 和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学 位 論 文 題 目	強誘電体 CsH_2PO_4 の臨界現象の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 藤 村 忠 雄 教 授 佐 川 敬 教 授 上 田 正 康

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	単結晶の育成
第 3 章	比熱測定
第 4 章	誘電分散
第 5 章	超音波測定
第 6 章	考 察
第 7 章	結 語

論文内容要旨

第1章 序論

現在までに発見されている多くの強誘電体においては、その相転移の起源が長距離的である双極子-双極子相互作用であるために、臨界現象は3次元的な振舞をすることが多い。しかし、 CsH_2PO_4 (CDP)は、1次元的につながった水素結合の鎖が存在するという極めて特異な結晶構造を持っているために、この数年興味の持たれている強誘電体である。

CDPの相転移温度は154Kであるが、水素を重水素に置換した CsD_2PO_4 (DCDP)では約1.7倍の267Kである。この、いわゆる同位元素効果は、水素が相転移に重要な役割を果たしていることを示す。空間群は、常誘電相で $P2_1/m$ 、強誘電相で $P2_1$ であり、自発分極はb軸方向に発生する。しかも、相転移に関与する水素結合はb軸方向にのみ1次元的につながっており、この水素は、常誘電相では2つの平衡位置を等確率で占めているのに対して、強誘電相では一方に偏って存在する。この水素のゆらぎが1次元的事実であることが、中性子散漫散乱の実験によって確認されている。

本研究の目的は、比熱、誘電率(10KHz~1GHz)、超音波(10MHz~50MHz)の実験手段によって、CDPの相転移に伴う静的及び動的な臨界現象の1次元的特徴を明らかにすることである。

第2章 単結晶の育成

CDP粉末は炭酸セシウムとリン酸から合成した。DCDP粉末は、CDPを重水に溶かして再結晶させる方法で重水素置換率の高いものを得た。

単結晶は飽和水溶液からの徐冷法で育成した。育成容器の上部にCDPの原料を置き、下部に種結晶を置く方法によって、約1年で大きな単結晶を得た。

結晶を加工するときは、歪みが入らないようにするために、絹糸にアルコールと水を浸ませて切り出した。また、エミリー粉を使って平行度 $\pm 1 \mu\text{m}$ 、平滑度 $\pm 4 \mu\text{m}$ 以内の精度で研磨を行った。

第3章 比熱測定

磁性体で良く知られているように、低次元物質においては、3次元的な相転移に伴う異常比熱以外に、低次元的なゆらぎによる異常比熱が相転移点から離れた温度領域において観測される。CDP及びDCDPにおいてもこのような1次元的なゆらぎによる異常比熱が存在するかどうかを調べるために比熱測定を行った。

CDP及びDCDPについて、ACカロリメーターによって比熱測定を行ったが、相転移温度が約1.7倍に上昇する以外の顕著な同位元素効果は認められなかった。異常比熱は、転移点の高

温側低温側ともに対数発散であったが、この点は通常の秩序無秩序型の強誘電体と同様である。また、転移エントロピーは CDP において $1.05\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、DCDP において $0.75\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。

測定された異常比熱の顕著な特徴は、転移点の両側 $\pm 60\text{K}$ という広い温度範囲に異常比熱が現れていることであり、このような異常比熱は他の強誘電体では観測されていない。また、転移点の高温側における転移エントロピーは、全転移エントロピーの約 40% (3 次元的構造を持つ KH_2PO_4 においては 4% である。) に達している。従って、高温側の広い温度範囲に現れる異常比熱は、分極の 1 次元的なゆらぎによるものと考えられる。

第 4 章 誘電分散

分極の緩和時間を求めるために、アドミッタンスメーターを用いて強誘電軸方向の複素誘電率を、80, 150, 300, 660, 900MHz および 10KHz の周波数で測定した。

測定結果は、単一緩和時間 τ を持つ Debye 型の分散式で整理でき、その結果、分極の緩和時間 τ が $\tau \sim (T - T_c)^{-1}$ に従って長くなることが判明した。このように 1 GHz 以下の周波数に臨界緩和現象が存在することは、CDP の相転移が秩序無秩序型であることを示している。

現象論的には、測定される緩和時間 τ は、分極間に相互作用のないときの緩和時間 τ_0^* を使って $\tau = \tau_0^* T / (T - T_c)$ と表される。CDP における τ_0^* は、水素が水素結合内の 2 つの平衡位置の間を動く時間であると考えられるから、この値は KH_2PO_4 の値と同程度であるはずである。しかし、実験値より τ_0^* を求めると CDP の τ_0^* は KH_2PO_4 のそれより 60 倍も長くなっている。これは CDP の 1 次元性の現れではないかと考えられるが、この点については第 6 章で考察を行った。

第 5 章 超音波測定

CDP は常誘電相で対称中心を持つ結晶なので、歪と分極の相互作用は電歪型である。従って、超音波の音速及び吸収係数は、分極の 4 体相関で表される異常を示す。

測定は、自発分極方向である b 軸方向と、それに直角な a', c 軸方向に進む 3 種類の縦波超音波について行った。振動子として PZT を用い、接着剤としてイソペンタンを使った。また、誘電率を同時測定し、誘電率が発散する温度 T_0 によって音速及び吸収係数を整理した。

測定結果の中で、他の強誘電体と類似な点は、音速及び、吸収係数の平方根が対数発散することである。異なる点は、自発分極方向に走る超音波の異常が大きいことであり、これは反電場効果が効いていないこと、すなわち双極子-双極子相互作用以外の相互作用が存在していることを示している。

超音波によって局所的なエネルギー変化が誘起されるが、このエネルギーの緩和時間を求めた結果、3 つの軸方向とも Curie-Weiss 則に従って発散することが分った。また、このエネルギー緩和時間は分極の緩和時間の数分の 1 の大きさであった。

吸収係数を動的スケール則 $\alpha = f^3 F(f/\Omega)$ で整理することを試みた。ここに f は超音波の周波数, Ω は特性周波数である。その結果, Ω は 3 つの軸方向とも同じ変化 $\Omega \sim T - T_0$ であったが, 指数 γ は b 軸で 0.8, a 軸で 0.4, c 軸で 0.5 であった。このような指数 γ の異方性は, CDP の 1 次元性の現れではないかと推察される。

第 6 章 考 察

この章では, CDP の 1 次元性を反映したハミルトニアンを設定し, 動的誘電率, 比熱を計算し, 実験との比較を行った。

相転移に伴って凍結されるモードをスピン変数で表し, b 軸方向につながる水素結合の鎖内の相互作用を J_{\parallel} , 鎖間の相互作用を J_{\perp} で表す。1 次元性の条件 $J_{\parallel} \gg J_{\perp}$ のもとでは, 鎖間の相互作用に対して分子場近似を導入することができ, その結果, ハミルトニアンは 1 次元イジングモデルのそれと一致するので, 鎖内の相関を厳密にとり入れて緩和時間等を計算することができる。

静的誘電率の理論値と実験値の比較から $J_{\parallel} = 234\text{K}$, $J_{\perp} = 6.78\text{K}$, 緩和時間の比較から, 分極間に相互作用のないときの緩和時間 τ_0 として 1.9×10^{-13} 秒という KH_2PO_4 と同じ値を得た。すなわち, CDP において測定された緩和時間が, KH_2PO_4 のそれより 60 倍も長いという事実は CDP の 1 次元性のためであるとして合理的に理解できた。

比熱の理論値と実験値に関しては, 転移エントロピーの一致は良くないが, 転移点における比熱の飛びは比較的良い一致であった。

最後に, 強誘電体の分類について考察し, 多くの強誘電体において, 自発分極 P_s とキュリー定数 C の間には $C \sim P_s^{1.5}$ なる関係が成立していることを見出した。CDP のキュリー定数は, この式から予想される値より 10 倍近く大きくくなっているが, これは, 1 次元性のためにゆらぎが大きくなっているとして理解できる。

第 7 章 結 語

強誘電体における 1 次元性, 及び強誘電体における CDP の特異性と位置づけについて考察した。

論文審査の結果の要旨

強誘電体 CsH_2PO_4 (CDP)は、その結晶構造における空間群が $P2_1/m$ (常誘電相)及び $P2_1$ (強誘電相)であり(1975年, UesuらのX線構造解析, 及びKandaらの核四重極共鳴), またb軸方向(自発分極方向)に1次元的に並んだ水素結合の鎖が, 主としてその強誘電性をになっている(1977~1979年, 白根らの中性子散漫散乱実験)ことが知られている物質である。

本論文は, CDPの相転移に伴う臨界現象に, その1次元性がいかに反映されるかを研究する目的で比熱, 誘電率, 及び超音波などの実験を行うと同時に, 測定値を理論的に解析した結果について述べている。

以下に研究の概要を記す。

- (1) 比熱測定から, 相転移温度 T_c の両側 $\pm 60\text{K}$ にわたる広い温度領域に異常比熱を観測した。他の強誘電体に見られぬ特異な異常比熱の現れかたは, CDPの分極に1次元的なゆらぎが発生していることを示唆している。
- (2) 複素誘電率の温度変化の測定から, CDPに臨界緩和現象が存在することを見出した。そして, 3次元的水素結合の構造をもつ KH_2PO_4 にくらべて CDPの緩和時間が60倍も長いことがわかった。このことは理論的な解析の結果, CDPにおける1次元性の現れとして理解された。
- (3) 超音波音速と吸収係数の温度変化を測定し, 音速が対数発散的異常を示し, また吸収係数は動的スケール則 $\alpha = f^\nu F(f/\Omega)$ によって整理することができ, エネルギー緩和周波数 Ω が $\Omega \sim (T - T_c)$ という異常を示すことがわかった。さらに, 超音波振動数 f の指数 ν は, 超音波の伝搬方向がb軸方向では0.8, b軸に直角方向では0.4~0.5という値を示しており, 指数 ν の値に異方性があることを見出した。

(4) 水素結合鎖をもつCDPの分極に関し, 考慮しうる3個の独立なAuモードの線型結合 $\overline{\text{Au}}$ モードを記述するスピン変数を導入し, 電気双極子モーメントをもつスピンが外電場下にあるときの系を表すハミルトニアンを記述して(擬1次元 Ising model), 誘電率と比熱の計算を行った。その結果, 分極緩和時間の温度変化に関し理論値は実測値と良く一致し, CDPの緩和時間が KH_2PO_4 の値の60倍も長いことが合理的に説明できた。また, 比熱の理論値は, 高温側の実測値との不一致はあるものの, 相転移点での飛びの実測値と一致している。

以上の結果は, 自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識とを有することを示している。

よって, 神田栄三郎提出の論文は, 理学博士の学位論文として合格と認める。